

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	甲 第	号
------	---	-----	---

氏 名 GROEMER Bendik

論 文 題 目 Development of Selective Hydrogenation of
Chemically Inert Carbonyl Compounds using (PNNP)Ir Complexes
((PNNP)Ir錯体触媒を用いた化学的に不活性なカルボニル化合物の
選択的水素化反応の開発)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学学際統合物質科学研究機構 教授 博士(工学) 斎藤 進
委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教授 博士(工学) 伊丹 健一郎
委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教授 博士(工学) 山口 茂弘
委 員 名古屋大学大学院工学研究科 教授 博士(工学) 山下 誠

論文審査の結果の要旨

枯渇資源のみに依存しない持続可能社会の実現に向けて、自然界にも豊富に存在し大量生産も可能な脂肪酸や脂質、二酸化炭素 (CO₂) などの熱力学的に安定かつ速度論的に不活性な炭素資源を水素化によってアルコールへと還元し、燃料や基幹化学原料、およびファインケミカルとして有効活用することが求められている。申請者は種々の PNNP 型四座配位子を有する嵩高いカチオン性のイリジウム錯体(PNNP)Ir と熱エネルギーや光エネルギーを用いる金属錯体 (分子) 触媒系を開発のうえ、再生可能だが高酸化安定状態にある不活性カルボニル炭素資源のアルコールへの還元的化学変換の実現を目指して詳細な開発研究を行なった。

最初に、カルボン酸の触媒的水素化について論じている。(PNNP)Ir はカルボン酸を直接水素化できないが、エステルの水素化であれば高温 (~190 °C) ・高水素圧 ($P_{H_2} = \sim 60 \text{ atm}$) 下で促進することを突き止めた。そこで同一反応容器内でカルボン酸を直接エステルへと変換するための (ルイス酸触媒とアルコールを添加する) 反応条件を見出し、形式的 (非直接的) なカルボン酸の水素化による基質一般的かつ選択的なアルコール合成を達成した。バイオマス由来だがこれまでその成功例がほとんど皆無であった様々な長さの炭素鎖をもつ(1,*n*)-二価カルボン酸から高分子モノマーとしても有用な(1,*n*)-アルカンジオールへと変換することにも成功した。触媒前駆体錯体である(PNNP)Ir のピピリジン (bpy) 芳香環が脂肪族のジピペリジンへと変換された(PNNP)Ir 構造が触媒活性種を担うことを立証した。

続いて CO₂ の触媒的水素化によってメタノールへと効率的に変換する反応条件を検証している。カルボン酸 (エステル) の水素化と同様に、高 $P_{CO_2+H_2}$ (~100 atm: $P_{CO_2} = \sim 20 \text{ atm}$; $P_{H_2} = \sim 80 \text{ atm}$) や高温 (~190 °C) 条件下でも (PNNP)Ir はその頑健な分子構造を長時間保つことができる。その結果、アミンなどの補助剤を用いない錯体触媒だけを用いる水素化法としては世界最高の触媒回転数~10,000 を達成した。反応系中で一酸化炭素 (CO) が副生するが、CO 存在下においても触媒活性を失わない(PNNP)Ir の構造的・電子的特性が、触媒活性の持続性や高い触媒回転数の達成に一部寄与していることを証明した。ここでも bpy 部位がジピペリジンへと変換された(PNNP)Ir 構造が触媒活性種を担うことが強く示唆された。

最後に、これまでの水素化で必要だった大きな熱エネルギーや高い P_{H_2} を用いる方法の問題点を解決するために、可視光エネルギーを用いるエステル類の省エネルギー型触媒的水素化を検討した。(PNNP)Ir が可視光を吸収する性質を利用すれば、反応温度はわずか 60–90 °C 程度、 $P_{H_2} = 6$ 気圧以下でもエステルの水素化が効果的に進行した。これはエステルの水素化において世界で最も温和な反応条件の一つである。可視光によって触媒前駆体錯体である(PNNP)Ir の bpy 部位の一つのピリジン環がピペリジン環へと還元されたため、触媒活性種に円滑に誘導する光エネルギーの重要な役割を実験的に証明した。

以上の研究成果は、炭素資源問題やエネルギー問題の一部解決へとつながるバイオマス資源や CO₂ の化学変換に必要な触媒の分子設計指針と頑健な水素化法を提供しただけでなく、今後さらに高性能 (高活性・高光耐久性・高持続性) な還元系錯体触媒の発展に大きく貢献しうるものである。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。